

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE  
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**BREVET D'INVENTION**

P.V. n° 129.302

N° 1.545.209

Classif. int. : F 26 b // C 08 g 53/00; G 03 g

**Procédé de séchage par pulvérisation.**

Société dite : YARSLEY RESEARCH LABORATORIES LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

Demandé le 23 novembre 1967, à 9<sup>h</sup> 20<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 30 septembre 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 45 du 8 novembre 1968.)

(Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 23 novembre 1966, sous le n° 52.372/1966, au nom de la demanderesse.)



La présente invention est relative à la production de résines synthétiques en particules par séchage par pulvérisation.

Le séchage par pulvérisation est un procédé pour la subdivision des matières résineuses en vue de les amener sous forme pulvérulente qui présente un certain nombre d'avantages par rapport aux procédés mécaniques, tels que le broyage, en particulier du fait que les particules obtenues sont de forme générale sphérique au lieu d'irrégulière et qu'elles ont un intervalle de dimensions beaucoup plus étroit, de sorte qu'il n'est pas nécessaire généralement de classer les particules avant emploi. Pour certaines applications, il est nécessaire d'obtenir des résines synthétiques sous forme de poudres ayant des particules d'une taille de 5 à 30 microns ou même de 5 à 15 microns, ces poudres de résines très finement divisées étant particulièrement exigées quand on y inclut des colorants et des charges appropriées, tels que des encres pulvérulentes pour l'impression électrostatique, certains procédés de copiage et l'impression à la poudre sèche. On a trouvé cependant que certaines résines synthétiques, parmi lesquelles certaines de celles qui sont particulièrement appropriées comme liants résineux dans les encres particulières sont difficiles ou impossibles à amener à la forme de poudres ayant des particules d'une si faible dimension par le séchage par pulvérisation directe de leurs solutions dans un appareillage classique, notamment dans les appareillages du type atomiseur à disque. Les résines synthétiques principalement impliquées ici sont les polyamides à bas point de fusion et plus particulièrement les amides d'acide gras polymérisés, telles que celles commercialisées sous la marque « Versamid », les résines époxy et le polystyrène. Quand des solutions de ces résines dans des solvants sont séchées par pulvérisation on obtient des poudres d'une taille de particules de 50 microns ou plus ou même dans certains cas, seulement des fibres.

La demanderesse a mis au point un procédé permettant d'obtenir par séchage par pulvérisation des particules de ces résines ayant des tailles inférieures à 30 microns. L'invention vise en conséquence un procédé caractérisé par la succession d'étapes suivantes :

1° On forme une solution de la résine dans un solvant de celle-ci;

2° On ajoute à la solution, de manière à former un mélange uniforme, un diluant non solvant de la résine en quantité telle que le produit séché par pulvérisation obtenu à l'étape suivante ait une taille de particules ne dépassant pas 30 microns, et

3° On sèche par pulvérisation le produit de l'étape n° 2.

Il est bien entendu que la quantité du diluant non solvant qui doit être ajoutée à la solution de résines pour obtenir un produit séché par pulvérisation ayant une taille de particules ne dépassant pas 30 microns dépendra de la nature de la résine, du solvant et du diluant. Cette quantité ne dépassera pas la quantité nécessaire pour provoquer la précipitation sur place de la résine dans la solution. Quand le solvant n'est pas un bon solvant pour la résine utilisée, de sorte qu'à la concentration de résine utilisée (par exemple 10 à 15 % en poids) la solution approche de la concentration, moins du diluant non solvant est nécessaire que quand la solution de résines est loin de la saturation (c'est-à-dire quand le solvant utilisé est un meilleur solvant de la résine). Dans le premier cas, il peut suffire d'ajouter une quantité de diluant non solvant correspondant à 50 % de celle qui est nécessaire pour provoquer la précipitation sur place de la résine tandis que dans le second cas il est habituel-

lement nécessaire d'ajouter 80 ou 90 % et jusqu'à 100 % de la quantité de diluant non solvant nécessaire pour provoquer la précipitation sur place. Dans tous les cas on peut déterminer la quantité nécessaire de diluant non solvant par des essais de routine suivant le processus de l'invention. La précipitation sur place est mise en évidence par le trouble de la solution.

L'invention est particulièrement utile dans la préparation des encres particulières, quand, avant, après ou au cours de l'étape n° 2 mais avant l'étape n° 3 on ajoute le colorant et/ou la charge finement divisée. Dans la préparation des encres magnétiques, on utilise une charge magnétique, telle qu'un oxyde magnétique, par exemple l'oxyde de fer. Dans certains cas, la charge magnétique confère elle-même la couleur désirée à l'encre particulière, auquel cas il n'est pas nécessaire d'ajouter un colorant séparé. Le diluant non solvant peut être miscible, partiellement miscible ou non miscible avec le solvant de la résine utilisé. Dans les deux derniers cas le diluant doit être ajouté à la solution d'une manière telle qu'il soit très finement dispersé, par exemple avec une vigoureuse agitation. On doit ensuite prendre un soin particulier à s'assurer que si une quantité suffisante du diluant non solvant a été ajoutée pour porter le système au point de précipitation sur place, ce point apparaît dans le système qui peut déjà être légèrement trouble en raison de la dispersion du diluant non solvant dans le solvant.

Les conditions de l'opération de séchage par pulvérisation réalisée après l'addition du diluant non solvant doivent être choisies de façon à s'adapter à la solution particulière traitée; les conditions convenables sont de l'ordre de celles que l'on utilise normalement et peuvent être facilement déterminées par les techniciens familiers avec la technique de séchage par pulvérisation.

Des solvants et des diluants non solvants (ou précipitants) convenables pour ce procédé dépendront naturellement de la nature de la résine utilisée. Avec les résines époxy et les polyamides à bas point de fusion on a utilisé avec succès les hydrocarbures chlorés liquides tels que le chloroforme ainsi que les mélanges toluène/isopropanol comme solvant de la résine et le méthanol, l'acétone et les mélanges acétone/eau comme diluants non solvants.

Quand les additifs doivent être présents avec la résine synthétique dans la poudre séchée par pulvérisation, ils peuvent être ajoutés à tout moment convenable du processus. Par exemple ils peuvent être dissous dans le solvant avec la résine ou dans le diluant non solvant, ou bien dispersés dans la solution en même temps que l'addition du diluant non solvant ou après celle-ci. Dans le cas de la préparation des encres particulières, par exemple, il est habituellement commode de disperser le ou

les colorants et, le cas échéant, la ou les charges finement divisées dans la solution après l'addition du diluant non solvant, une vigoureuse agitation étant utilisée pour disperser ces matières et la solution/dispersion obtenue alors étant immédiatement séchée par pulvérisation.

Dans la préparation des encres particulières, les particules de résines, contenant le colorant et la charge, le cas échéant, formées dans l'étape de séchage par pulvérisation tendent à s'agglomérer. Cela est évidemment indésirable et l'on peut réduire ou limiter l'agglomération par addition d'un agent désagglomérant tel qu'un aérogel de silice par exemple celui vendu sous la marque commerciale « Aérosil » à la poudre séchée par pulvérisation.

La dispersion des additifs insolubles (ainsi que du diluant non solvant s'il n'est pas miscible avec le solvant) n'a pas à être stable dans le temps au moins pour ce qui est des additifs, et des encres séchées par pulvérisation peuvent être obtenues de façon satisfaisante à partir de dispersions qui ne sont pas stables dans le temps, à condition que l'on s'arrange pour maintenir la dispersion agitée jusqu'à son point d'introduction dans l'atomiseur de l'appareillage de séchage par pulvérisation.

On comprendra mieux l'invention en se référant aux exemples ci-après donnés à titre illustratif seulement.

**Exemple 1.** — On dissout 137,5 g d'une résine époxy solide (Epikote 1001) et 13 g de dicyanodiamide dans 1237,5 g d'un mélange à 1:1 toluène/isopropanol à température ambiante. On ajoute du méthanol à la solution en agitant jusqu'à apparition des premiers signes de trouble, moment auquel on interrompt l'addition. On disperse alors dans la solution en agitant vigoureusement 55 g de bioxyde de titane de taille sub-micronique (comme charge) et 19,2 g du colorant connu sous la désignation Spirit Black. La solution/dispersion est ensuite séchée par pulvérisation, la température de l'air à l'entrée étant inférieure à 100 °C et de l'ordre de 50-59 °C à la sortie. Le disque atomiseur a un diamètre de 500 mm et tourne à 35 000 t/mn.

La poudre formée est très noire et consiste en particules sphériques dont la majorité a un diamètre d'environ 5 microns et une petite proportion a des diamètres allant jusqu'à 20 microns. La poudre est rendue fluide par addition de 1 % en poids d'« Aérosil » et tamisage à travers un tamis ayant des ouvertures de 74 microns.

On applique une couche mince de la poudre à un substrat en papier et ce substrat enduit est placé à 2 cm au-dessous d'une lampe à infra-rouge de 250 Watts pour simuler la phase de fixage d'impression dans un procédé d'impression à la poudre sèche. Une fusion rapide se produit et une excellente « impression » est obtenue.

**Exemple 2.** — On dissout une polyamide à bas

point de fusion (« Versamid 940 ») dans un mélange à 1 : 1 toluène/isopropanol à température ambiante pour obtenir une solution contenant 10 % en poids de polyamide. On ajoute du méthanol à la solution en agitant jusqu'à ce que les premiers signes de trouble apparaissent quand l'addition est arrêtée. On disperse ensuite dans la solution, en agitant vigoureusement, du bioxyde de titane de taille sub-micronique et du Spirit Black (comme charge et colorant respectivement). La quantité de bioxyde de titane étant de 40 % et celle de Spirit Black de 14 % (par rapport au poids de la polyamide). La solution/dispersion est alors séchée par pulvérisation avec une température d'air de 115-125 °C à l'entrée et de 75-85 °C à la sortie. Le disque atomiseur a un diamètre de 50 mm et tourne à 35 000 t/mn.

Les particules de la poudre obtenue sont sphériques et ont une taille moyenne de 4-8 microns. La poudre est rendue fluide par addition de 1 % d'« Aérosil » et tamisage à travers un tamis de 74 microns d'ouverture.

Une couche mince de la poudre est appliquée à un substrat de papier et le substrat enduit est placé à 2 cm au-dessous d'une lampe à infra-rouge pour simuler la phase de fixation d'impression dans un processus d'impression à la poudre sèche. Une rapide fusion se produit et une excellente « impression » est obtenue.

**Exemple 3.** — On dissout 25 g de « Piccolastic A-75 » (un polystyrène mixte commercialisé par la firme Pennsylvannian Industrial Chemical Corporation) dans 225 g de chloroforme à température ambiante. On disperse ensuite dans cette solution en agitant vigoureusement 10 g de bioxyde de titane de taille sub-micronique (charge) et 3,5 g de E.B. Spirit Black (colorant fabriqué par la firme Williams of Hounslow). Toujours en agitant on ajoute 50 g d'eau contenant quelques gouttes de « Lissapol-N » (agent tensio-actif commercialisé par la firme I.C.I. Limited). Ce mélange est ensuite séché par pulvérisation dans un appareil de laboratoire, la température d'entrée d'air étant inférieure à 100° et la température de sortie de 50 °C. Le disque atomiseur a 50 mm de diamètre et tourne à 35 000 t/mn.

La poudre formée se compose de particules sphériques d'une taille d'environ 10-15 microns. La fusion de la poudre sur des substrats en papier et en polystyrène est rapide et bonne.

**Exemple 4.** — Cet exemple illustre la préparation d'une encre à base de « Versamid » contenant un pigment bleu comme colorant.

On dissout 200 g d'une résine de polyamide (« Versamid 940 ») dans 900 g de toluène et 900 g d'isopropanol, en utilisant un agitateur homogénéisateur à haute vitesse. On ajoute ensuite avec précaution du méthanol à la solution, en agitant rapi-

dement jusqu'à ce qu'apparaissent les premiers signes de trouble. On arrête alors l'addition, 750 g de méthanol environ ayant été ajoutés. On ajoute alors 85,6 g de bioxyde de titane (charge) et on les disperse dans la composition en agitant rapidement. On ajoute ensuite en les dispersant de façon semblable par agitation rapide 12 g d'un pigment bleu à la phtalocyanine (« Irgalite fast brilliant blue gla » commercialisée par la firme Geigy Ltd). On sèche par pulvérisation immédiate la solution/dispersion dans un appareil de laboratoire avec une température d'entrée d'air de 120-125 °C et une température de sortie de 80-85 °C. La vitesse du disque atomiseur est d'environ 35 000 t/mn et la vitesse d'alimentation relativement lente, la solution/dispersion étant agitée jusqu'à son introduction dans l'atomiseur. La poudre bleue obtenue consiste en particules sphériques d'une taille comprise entre 5 et 10 microns. On ajoute à la poudre 1 % en poids d'« Aérosil » que l'on y disperse complètement. On applique une couche mince de la poudre à un substrat en papier et on place le substrat enduit à 2 cm au-dessous d'une lampe à infra-rouge de 250 Watts pour simuler la phase de fixation d'impression d'un procédé d'impression à la poudre sèche. Une fusion rapide se produit et on obtient une excellente « impression ».

**Exemple 5.** — Cet exemple illustre la préparation d'une encre contenant un pigment magnétique.

On prépare une solution de « Versamid 940 », une résine de polyamide, dans un mélange de toluène et d'isopropanol, et on y ajoute du méthanol comme à l'exemple 4. On disperse ensuite dans la solution en utilisant un agitateur homogénéisateur 160 g d'oxyde magnétique de fer (taille moyenne de particules : environ 1 micron). On réalise le séchage par pulvérisation dans des conditions semblables à celles décrites à l'exemple 4. La poudre résultante, de couleur foncée, est formée de particules sphériques d'une taille de 4-10 microns. Après addition d'« Aérosil » et application à un substrat de papier comme décrit à l'exemple 4, on trouve que la poudre fond rapidement pour donner une bonne « impression » sous l'action d'un rayonnement infra-rouge.

**Exemple 6.** — Cet exemple illustre la préparation d'une encre à base d'un mélange de résines « Piccolastic »/coumarone.

On dissout dans 1 000 g de chlorure de méthylène à température ambiante 30 g de résine de coumarone pâle solide, 10 g de résines de coumarone pâle liquide (commercialisées par la firme Anchor Chemical Co. Ltd., de Manchester, Angleterre) et 52 g de « Piccolastic A-75 ». On dilue la solution par du méthanol jusqu'au point de précipitation, comme décrit à l'exemple 4. La quantité nécessaire de méthanol est d'environ 420 g. On disperse alors dans la composition, avec un agitateur

homogénéisateur, comme décrit à l'exemple 4, 10 g d'« Aérosil » et 4 g d'un pigment rouge (« Irgalite Crimson 4 BD » commercialisé par la firme Geigy Ltd). On poursuit l'agitation pendant deux heures pour assurer une dispersion homogène puis on sèche par pulvérisation la composition immédiatement dans des conditions semblables à l'exemple 4, sauf que la température d'entrée est d'environ 60 °C et la température de sortie 40-45 °C. Les particules de la poudre rouge résultante sont sphériques et d'une dimension s'étageant entre 10 et 40 microns, la majorité étant d'environ 15 microns. Soumise à un essai d'impression comme décrit à l'exemple 4, la poudre est trouvée fondue rapidement et donne une bonne « impression ».

**Exemple 7.** — Cet exemple illustre la préparation d'un concentré coloré séché par pulvérisation.

On dissout à température ambiante dans 500 g de toluène 50 g d'un ester du pentaérythritol, d'un acide résineux dimère (commercialisé sous la marque « Pentalyn K » par la firme Hercules Powder Co). On ajoute à la solution du méthanol jusqu'au point de précipitation sur place (environ 300 g). On disperse ensuite dans la solution au moyen d'un agitateur homogénéisateur 50 g d'un pigment rouge (commercialisé sous la marque « Irgalite Rubine 6 BP » par la firme Geigy Limited). La solution est séchée par pulvérisation essentiellement comme décrit à l'exemple 4 avec une température d'entrée d'air de 120-125 °C et une température de sortie de 80-85 °C.

La poudre résultante est formée de particules sphériques d'une taille de 2 à 10 microns, la majorité étant entre 3 et 5 microns. Comme la poudre doit être utilisée comme concentré de colorant dans des formules d'encres liquides, aucun essai de fusion thermique n'est réalisé.

Le procédé a ainsi été décrit en se référant au séchage par pulvérisation de résines synthétiques normalement difficiles ou impossibles à mettre sous forme de poudres de petite taille de particules (inférieure à 50 microns) par un processus direct de séchage par pulvérisation de leur solution sur des atomiseurs du type à disque. Cependant, le procédé est également applicable aux résines naturelles et synthétiques telles que, par exemple, les résines phénoliques modifiées, les résines de coumarone, la colophane, le shellac, qui peuvent être mises sous forme de poudres finement divisées par les techniques classiques de séchage par pulvérisation et il y a certain avantage à appliquer le présent procédé à ces autres résines. En particulier, l'opération de séchage par pulvérisation est généralement

plus facile à conduire et exige un réglage moins critique des conditions du séchage par pulvérisation.

#### RÉSUMÉ

La présente invention concerne un procédé pour la production de résines en particules par séchage par pulvérisation, procédé caractérisé par les points suivants considérés isolément ou en toutes combinaisons possibles :

1° Le procédé consiste dans la succession d'étapes suivantes :

a. On forme une solution de la résine dans un solvant de celle-ci;

b. On ajoute à la solution de manière à former un mélange uniforme, un diluant non solvant pour la résine, en quantité telle que le produit séché par pulvérisation résultant de l'étape suivante ait une taille de particules ne dépassant pas 30 microns, et

c. On sèche par pulvérisation le produit de l'étape b.

2° La quantité du diluant non solvant utilisé à l'étape b est de 50 à 100 % de celle qui est nécessaire pour provoquer la précipitation sur place.

3° La résine convient comme constituant résineux d'une encre particulière et avant, pendant ou après l'étape b mais avant l'étape c on ajoute un colorant et/ou une charge finement divisée.

4° L'agglomération des particules obtenues à l'étape c est réduite ou évitée par addition d'un agent désagglomérant.

5° La résine est une amide d'acide gras polymérisée, une résine époxy ou un polystyrène.

6° Dans l'étape a, on dissout une polyamide à bas point de fusion ou une résine époxy dans un hydrocarbure chloré liquide ou un mélange de toluène et d'isopropanol.

7° Dans l'étape b, le diluant est le méthanol, l'acétone ou un mélange d'acétone et d'eau.

8° Dans l'étape b, la quantité de diluant non solvant est de 80 à 100 % et, de préférence, 90 % de celle qui est nécessaire pour provoquer une précipitation sur place.

9° La charge est un oxyde magnétique.

L'invention vise également les résines en particules obtenues par le procédé ci-dessus décrit, ainsi que les encres en particules obtenues par ce procédé dans le cas de l'addition de charges et/ou colorants.

Société dite :

YARSLEY RESEARCH LABORATORIES LIMITED

Par procuration :

J. R. BOSSARD